

Н.В. СТЕФАНЯК, канд. хим. наук,

К.А. КАЗДОБИН, докт. хим. наук, ИОНХ им. В.И. Вернадского НАН
Украины, г. Киев.

ВКЛАД ТОКОВ МИГРАЦИИ В МАССОПЕРЕНОС К ЭЛЕКТРОДУ В СЛОЕ ИНЕРТНЫХ ЧАСТИЦ

Показано, що електровідновлення катіонів кольорових металів в умовах інтенсивного перемішування, забезпеченого застосуванням псевдозріженого шару інертних часток дозволяє не тільки збільшити загальну швидкість масопереносу, але і значно підвищити внесок міграційної складової при рівних швидкостях потоку електроліту. При електровідновленні негативно заряджених комплексних іонів з розчинів з низькою концентрацією фону міграційні струми знижують величину загальних граничних струмів. Визначено величини граничних концентрацій, при яких вплив міграційної складової нівелюється, і струм наближається до граничного дифузійного.

It is shown, that electroreduction of cations of non-ferrous metals in conditions of the intensive agitating provided with application of a fluidized bed of inert corpuscles allows not only to increase over-all mass-transfer rate, but also considerably to increase the contribution of a migration component at equal flow rates of electrolyte. At electroreduction of negatively charged complex ions from solutions with low concentration of a background the migration currents reduce magnitude of over-all limiting currents. Magnitudes of limiting concentration at which the effect of the migration component is negligible and the current comes nearer to limiting diffusive one are specified.

Постановка задачи. Законы миграции для классических электрохимических систем установлены давно [1, 2]. В отсутствие индифферентного электролита весь предельный ток определяется как алгебраическая сумма предельного диффузионного и миграционного токов. Таким образом, величина предельного тока зависит от знака заряда электроактивного иона. При электровосстановлении положительно заряженных ионов миграционные токи суммируются с диффузионными токами, отрицательно заряженных - вычитаются.

При извлечении металлов из растворов с переменной концентрацией солевого фона, токи миграции могут вносить существенный вклад в массоперенос, отличный от известного. Это связано с условиями интенсивного перемешивания в электрохимических реакторах динамического типа. При проведении электровосстановления в условиях интенсивного электролиза следует

ожидать значительных изменений предельных токов в растворах с низкой концентрацией индифферентного (фонового) электролита.

Для подтверждения справедливости принятых допущений нами измерены скорости массопереноса при электровосстановлении ионов металлов из различных ионных форм в псевдооживленном слое инертных стеклянных частиц (ПОС СЧ) в режиме равномерного оживления.

Методика эксперимента. Экспериментальная установка, состоявшая из реактора, системы подачи электролита и потенциостата ПИ-50-1 для измерений, подробно описана в [3]. Использован плоский электрод площадью $S_e = 10,5 \text{ см}^2$, описанный в [4]. Оптимальный режим псевдооживления обеспечивали при помощи предраспределителя потока оригинальной конструкции, который реализовал функцию переменного гидродинамического сопротивления потоку. Это позволило исключить возможность возникновения флуктуаций в слое частиц и обеспечить оптимальные гидродинамические условия при проведении электролиза в диффузионном режиме.

Использованы узкие гранулометрические фракции инертных частиц – стекла Баллотини. Детальное описание составов электролитов и размеров частиц слоя приведено на рис. 1 – 3.

Результаты эксперимента и их обсуждение. Показано, что электровосстановление ионов меди из сернокислотного электролита в ПОС СЧ позволяет не только увеличить общую скорость массопереноса, но и значительно повысить вклад миграционной составляющей при равных скоростях потока электролита по сравнению с потоком без частиц (рис. 1, а). При электровосстановлении ионов кадмия из сернокислотного электролита повышение вклада миграционной составляющей в общую величину предельного тока оказывается еще большим (рис. 1, б).

В то же время установлено, что при электровосстановлении отрицательно заряженных комплексных ионов серебра из растворов с низкой концентрацией фоновых электролитов вклад миграционной составляющей приводит к снижению общей величины предельных токов.

Целесообразно определить величины пороговых концентраций, при которых влияние миграционной составляющей нивелируется, и ток приближается к предельному диффузионному.

Как видно из рис. 2 и рис. 3, при электровосстановлении ионов серебра в потоке без частиц как из отрицательно заряженного цианидного комплекса $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, так и в виде катиона Ag^+ , влияние концентрации фоновых элек-

тролита практически нивелируются при достижении концентрации фона порядка $5 \cdot 10^{-2}$ М.

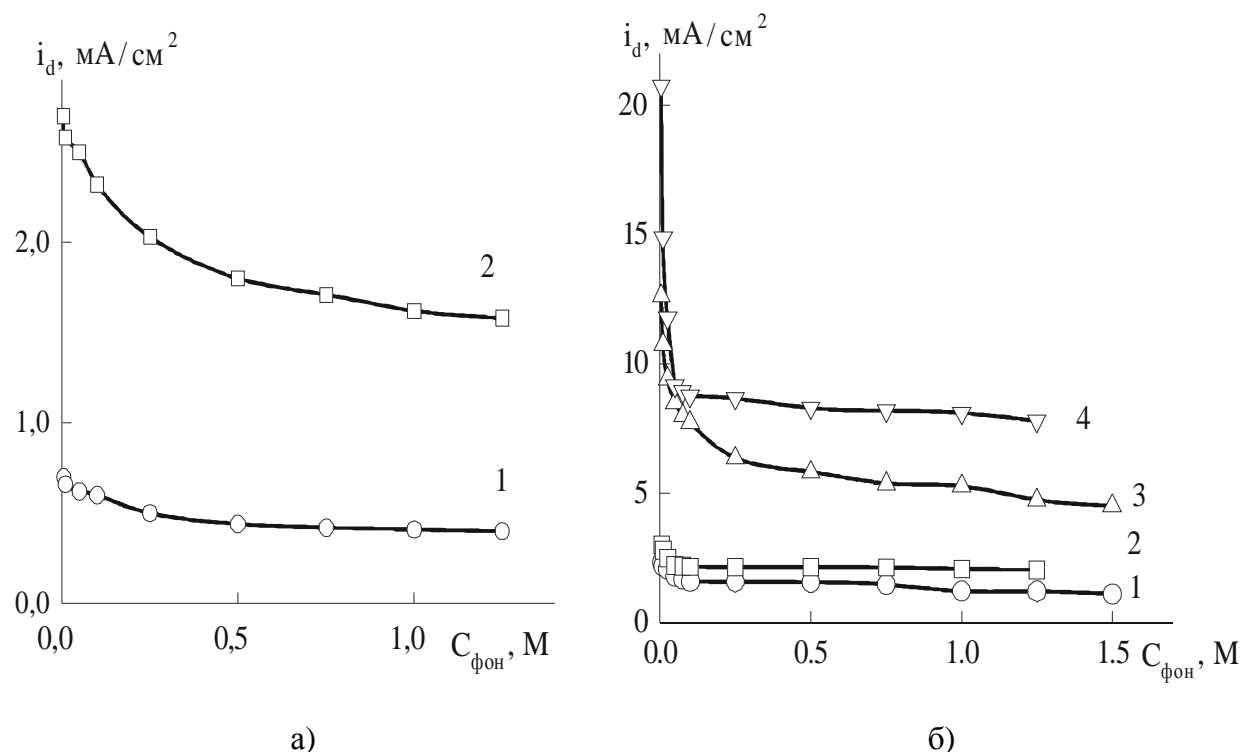


Рис. 1. Влияние концентрации фонового электролита на величины предельных токов восстановления катионов металлов в ПОС СЧ и в потоке без частиц:

а) – восстановление ионов Cu^{2+} [Cu^{2+}] = $3,15 \cdot 10^{-3}$ М.

1 – Канал без частиц, $U = 4,3$ см/с. 2 – ПОС СЧ, $d_p = 1,3$ мм, $L = 1,5$.

б) – восстановление ионов Cd^{2+} [Cd^{2+}] = $1 \cdot 10^{-2}$ М. 1, 2 – Канал без частиц,

$U = 4,5$ см/с. 3, 4 – ПОС СЧ, $d_p = 1,6$ мм, $L = 1,5$.

1, 3 – фоновый электролит: Na_2SO_4 . 2, 4 – фоновый электролит: H_2SO_4 .

Отличие заключается в том, что при разряде катиона серебра положительная миграционная составляющая гораздо больше, чем при разряде комплексного аниона $\text{Ag}(\text{CN})^{2-}$, когда она отрицательна. Это обусловлено различием чисел переноса разряжающихся ионов. При электровосстановлении цианидного комплекса серебра в ПОС СЧ миграционная составляющая предельного тока нивелируется уже при концентрации ионов фона порядка $2 \cdot 10^{-2}$ М (рис. 3).

Выводы. Полученные результаты свидетельствуют о преимуществах электролиза в ПОС СЧ при осаждении металлов из растворов с низкой концентрацией фонового электролита (например, из промывных вод гальваниче-

ских производств). Так, при восстановлении катионов металлов вклад миграционной составляющей повышается. В то же время, при восстановлении комплексного аниона металла скорость массопереноса повышается благодаря нивелированию миграционной составляющей общего предельного тока.

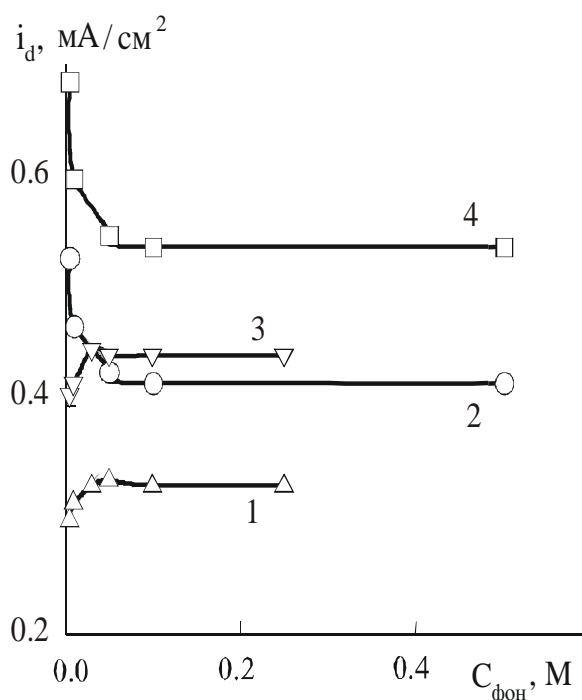


Рис. 2. Влияние концентрации фонового электролита на массоперенос при электровосстановлении ионов серебра различной природы в потоке без частиц:
1, 2 – $U = 3$ см/с; 3, 4 – $U = 5$ см/с.
1, 3 – $[K[Ag(CN)_2]] = 2,5 \cdot 10^{-3}$ М;
фон – K_2CO_3 ; 2, 4 – $[AgNO_3] = 2,5 \cdot 10^{-3}$ М;
фон – KNO_3 .

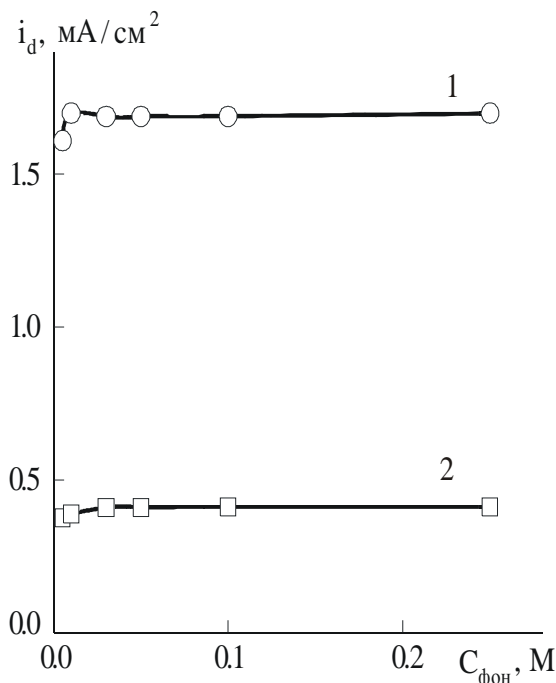


Рис. 3. Влияние концентрации фонового электролита на кинетику электровосстановления комплексных ионов серебра в ПОС СЧ:
 $d_p = 0,11$ см; $L = 1,5$.
 $[K[Ag(CN)_2]] = 2,5 \cdot 10^{-3}$ М; фон – K_2CO_3 .

Таким образом, показано, что за счет увеличения вклада конвективной диффузии в потоке в условиях ПОС СЧ проявляется увеличение влияния токов миграции в соответствии со знаком заряда электроактивной частицы.

Список литературы: 1. Кольтгофф И.М., Лингейн Д.Д. Полярография. Полярографический анализ и вольтамперометрия, амперометрические титрования. // Л.: Госхимиздат, 1948. – 508 с. 2. Ротинян А.Л. Прикладная электрохимия. // М., Л.: Химия, 1974. – 487 с. 3. Shvab N., Stefanyak N., Kazdobin K., et al. Mass transfer in fluidized beds of inert particles. I. The role of collision currents in mass transfer to the electrode. // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2000. – V. 30, № 11. – P. 1285 – 1292. 4. Shvab N., Stefanyak N., Kazdobin K., et al. Mass transfer in fluidized beds of inert

Поступила в редколлегию 25.02.08

УДК 541.546

А.В. ТРОНЬ, аспирант,

А.В. НОСЕНКО, канд. техн. наук, ХТКС, ГВУЗ “УГХТУ”,

г. Днепропетровск,

Е.М. ШЕМБЕЛЬ, докт. хим. наук, ГВУЗ “УГХТУ”,

г. Днепропетровск; Enerize Corporation, Ft.Lauderdale, Fl, USA

ПОЛУЭЛЕМЕНТ ЭЛЕКТРОДНЫЙ МАТЕРИАЛ/ТВЕРДЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ ДЛЯ ПЕРЕЗАРЯЖАЕМЫХ ЛИТИЕВЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Досліджена можливість використання твердих неорганічних електролітів у контакті з електродними матеріалами (терморасширенный графіт, алюміній, диоксид марганцю, літій марганцева шпінель) в літєвих джерелах струму. Використовування системи електродний матеріал/твердий електроліт дозволяє запобігти короткого замикання між електродним матеріалом і літєвим анодом в процесі циклування джерела струму. Проведені дослідження і випробування, експериментальних зразків літєвих джерел струму на основі твердого неорганічного електроліту, що розробляється. На основі проведених досліджень виготовлені напівелементи електродний матеріал/твердий електроліт, який можна використовувати у виробництві літєвих джерел струму, що перезаряджаються.

Possibility of the use of solid inorganic electrolytes in touch with electrode materials (thermo expanded graphite, aluminium, manganese dioxide, lithium manganese spinel) in the lithium power sources is explored. The use of the system allows an electrode material/solid electrolyte to prevent short circuit between an electrode materials and lithium anode in the process of cycling power source. Researches and tests are conducted, experimental standards of lithium power sources on the basis of the developed solid inorganic electrolyte. On the basis of the conducted researches the solid glassy electrolyte/electrode materials half cell which it is possible to use in production of the rechargeable lithium power sources.

Введение. Литиевые и литий-ионные источники тока нашли широкое применение в различных электронных устройствах благодаря высокой